

小川原湖湖水及び流入河川に含まれる硝酸態窒素の窒素安定同位体比測定

著者	別部 光里, 村中 健
著者別名	BEPPU Hikari, MURANAKA Takeshi
雑誌名	八戸工業大学エネルギー環境システム研究所紀要
巻	11
ページ	21-25
発行年	2013-03-29
URL	http://id.nii.ac.jp/1078/00003241/

小川原湖湖水及び流入河川に含まれる 硝酸態窒素の窒素安定同位体比測定

別部光里*・村中 健**

論文要約

小川原湖は近年水質が悪化し、魚貝類の収量も低下している。そこで、湖水及び流入河川水の硝酸態窒素濃度及び窒素安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$) の変動を調べるために測定を行った。その結果、流入河川の硝酸態窒素濃度は砂土路川、姉沼川で高く、七戸川、土場川で低かった。湖の硝酸態窒素は流入河川より濃度が低く、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は高く、その変動は採取場所及び採取時期に拘らず少ないことが判明した。硝酸態窒素濃度の減少と $\delta^{15}\text{N}$ 値の増加は湖内の生物活動で説明されると考えられる。

キーワード：小川原湖、流入河川、硝酸態窒素、窒素安定同位体比

Analysis of Stable Nitrogen Isotope Ratio of Nitrate Nitrogen in Water Samples Collected in Lake Ogawara and its Influent Rivers

Hikari BEPPU* and Takeshi MURANAKA**

ABSTRACT

Recently water quality in Lake Ogawara has deteriorated and the yield of lake products has declined. The concentration and stable nitrogen isotope ratio ($\delta^{15}\text{N}$) of nitrate nitrogen in the lake and influent rivers were measured to study their variations due to sampling sites and sampling times. As the result, the concentration in the influent rivers of Sadoro and Anenuma was higher than those in the rivers of Shichinohe and Doba. It was revealed that the concentration in the lake is lower than those in the rivers, the value of $\delta^{15}\text{N}$ is higher and its variation is smaller irrespective to sampling sites and sampling times. The decreasing tendency of the concentration and the increase of $\delta^{15}\text{N}$ will be explained by the biological activities in the lake.

Keywords : Lake Ogawara, influent rivers, nitrate nitrogen, stable nitrogen isotope ratio

平成 25 年 1 月 11 日受理

* 機械・生物化学工学専攻博士前期課程

** 機械・生物化学工学専攻・教授

1. はじめに

09年度の国土交通省の調査によると、小川原湖の水質汚濁の指標となる化学的酸素要求量(COD)は、同湖の環境測定基準点3カ所で、いずれも環境基準値の3mg/Lを超え、湖中央部が8.5mg/Lと最も高かった¹⁾。

同湖では近年、シジミの口開け、アオコや糸状ラン藻類の大量発生などが問題となった。水質悪化の要因としては、流域から流れ込む生活・産業排水のほか、海水面の上昇及び海水流入量の増加による湖底付近にある塩水層の循環量の増加が考えられる²⁾。

このようなCOD増加に係わる物質として窒素やリンを含む化合物が想定されるがこれらの物質の大気・河川水・地下水・土壌中の流動はつかみにくく、供給された物質の挙動を濃度や負荷量だけから理解するのは困難である。特に窒素は普遍的に存在し、化合物が様々な変化する元素なのでその挙動の解明は重要である。

本研究では湖水及び流入河川の硝酸態窒素に着目し、その濃度及び安定同位体比の測定を行い、それらの関連性を調べることを目的とした。

2. 実験

2.1 試料採取

Fig.1に示す地点で試料水の採水を行った。流入河川の七戸川、土場川、砂土路川、姉沼川の4地点、湖水より東北町側、三沢市側、六ヶ所村側、放水路の4地点の計8地点で採取した。水試料はポリエチレン製広口瓶に試料水で2回とも洗いしてから2L採水した。試料採取はH23.10、H24.4、H24.7、H24.8、H24.10に合計5回行った。



Fig. 1 採取地点³⁾

2.2 窒素濃度測定

同位体比の測定の前に、試料水中に含まれているアンモニア態窒素と硝酸態窒素濃度を測定した。硝酸態窒素濃度にはデジタルパックテスト(DPM-NO₃-N、共立理化学研究所)を、アンモニア態窒素濃度にはアンモニアメーター(Mi407、ミルウォーキー・ジャパン)を用いた。Table1に方法と測定範囲を示す。

Table1 環境水中窒素濃度測定機器

機器名	アンモニアメーター (Mi407)	デジタルパックテスト (DPM-NO ₃ -N)
方法	ネスラー法による 吸光光度法	還元とナフチルエチレン ジアミン吸光光度法
範囲	0.00~3.00mg/L NH ₄ ⁺ -N	0.2~5.8mg/L NO ₃ ⁻ -N

2.3 前処理

2.3.1 前処理工程

前処理として、テトラフェニルホウ酸塩沈殿法⁴⁾を利用した。この方法は水中の窒素成分をテトラフェニルほう酸塩として沈殿分離する方法のため、予め全量蒸留で成分濃縮する場合より時間が短縮されると共に、沈殿物の分子量が大きいので試料の取り扱いが容易となる。その方法をFig.2に示す。まず、試料水をpH9~11に調整し、減圧蒸留によって窒素成分を3倍濃縮する。濃縮した試料水にデバルタ合金を投入し、硝酸態窒素をアンモニアに還元する。その後、25mmolの希硫酸を受け皿にし、アンモニア蒸留を行い、得られた溶液に0.1mol(C₆H₅)₄BNaを50ml入れて30分間攪拌する。攪拌した後に沈殿した(C₆H₅)₄BNH₄をメンブレンフィルター(0.2μm)で吸引ろ過して得た窒素化合物を40℃、1hで乾燥させ、スズ容器に2.5mg秤量する。

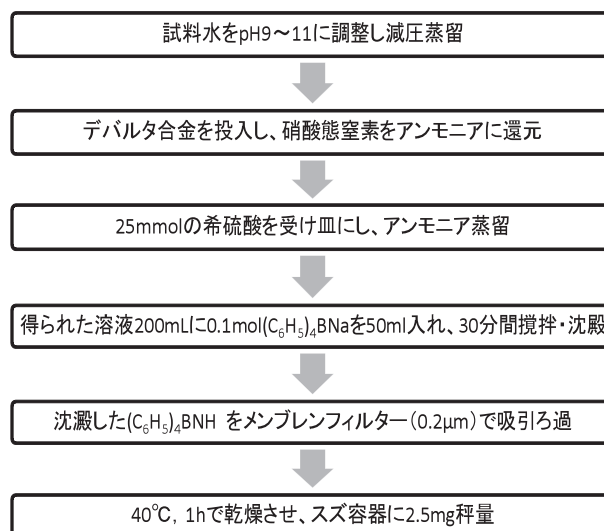


Fig.2 前処理工程

減圧蒸留装置について Fig.3 に示す。本装置により採取した試料水 1000mL を 300mL まで減圧蒸留した。

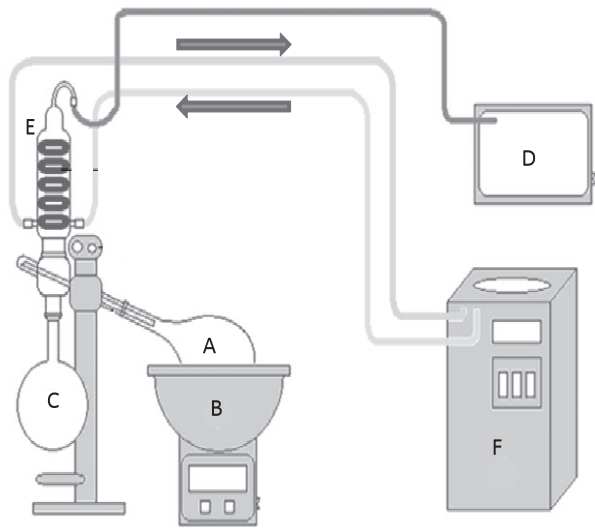


Fig.3 減圧蒸留装置

A ナス型フラスコ B ウォーターバス (SB-1000 型)
C 丸型受フラスコ D 真空ポンプ E 冷却器 F 冷却水循環装置

2.3.2 アンモニア蒸留操作

Fig.4 にアンモニア蒸留装置を示す。減圧蒸留により窒素成分を 3 倍濃縮した水試料を 500mL 丸底フラスコにとり、300g/L NaOH を 10mL 入れる。さらに脱イオン水を加えて 350mL としたものにデバルタ合金を 3g 加えてアンモニア蒸留する。試料中のアンモニア態窒素を 25 m molH₂SO₄ 溶液 50mL に吸収させる。その際アンモニアの放出を一定化するため、300mL メスシリンダー中のピペットの先端を液面下 15mm 一定となるようにメスフラスコの下にジャッキを設置し、液面の高さを調節した。

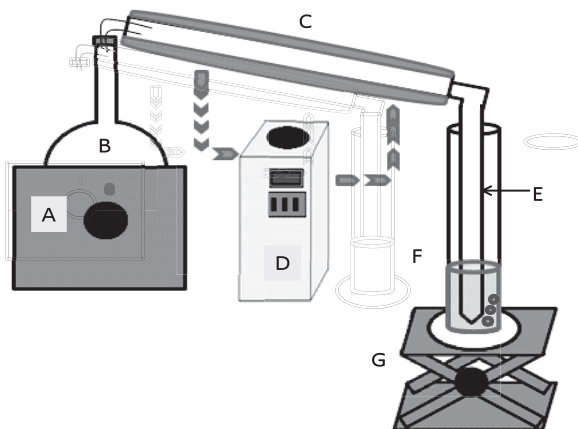


Fig.4 アンモニア蒸留装置

A マントルヒーター B 丸底フラスコ C リービッヒ冷却管
D 冷却水循環装置 E ピペット F メスシリンダー G ジャッキ

2.4 測定方法

2.4.1 $\delta^{15}\text{N}$ の定義

窒素には ^{14}N と ^{15}N の 2 つの安定同位体が存在し、大気中の存在比はほぼ一定だが、様々な要因によっても変化する。その結果、化学肥料、有機肥料、家庭排水、下水処理水、工場排水などで存在比が異なり、環境問題にも結び付くと考えられている。窒素安定同位体比 $\delta^{15}\text{N}$ とは、大気の窒素同位体比 ^{14}N に対する ^{15}N の割合を標準とし、対象試料の窒素同位体比を千分率(‰)に換算し、表したものである。 $\delta^{15}\text{N}$ の定義式を次に示す。

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \left(\frac{\text{試料の窒素同位体比}}{\text{大気の窒素同位体比}} - 1 \right) \times 1000$$

$\delta^{15}\text{N}$ の傾向として、化学肥料はマイナスの値を示し、有機肥料は 10‰ 前後の値を示す場合が多い。

2.4.2 $\delta^{15}\text{N}$ の測定

窒素安定同位体比の測定装置として安定同位体比質量分析計 (Delta Plus, Thermo Fisher Scientific) を使用した。装置の構成図を Fig.5 に示す。試料はオートサンプラーで元素分析計 (NA2500NC, CE INSTRUMENTS) に投入され、その中にある燃焼管で酸素と反応し酸化される。次に、還元管で窒素を還元し、水トラップを通過して脱水される。残った二酸化炭素と窒素を分離カラムにより分離し、ConFlo を通過後、磁場型質量分析計で計測される。計測時間は 1 試料につき 8 分程である。測定標準試料として、グリシン約 1mg をスズ容器に包んだものを使用し、装置の安定性を確かめた。試料は 2 回繰り返し測定を行った。

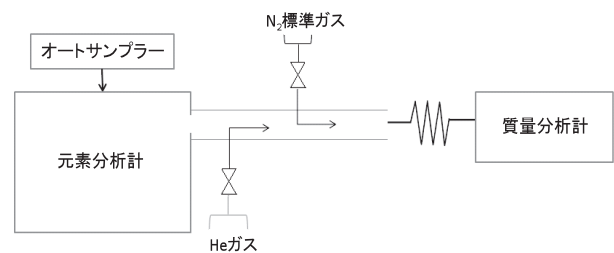


Fig.5 $\delta^{15}\text{N}$ 測定機器構成図

3. 実験結果

3.1 窒素濃度測定結果

Fig.6 に流入河川の硝酸態窒素濃度、Fig.7 に小川原湖湖水の硝酸態窒素濃度を示す。

流入河川の硝酸態窒素濃度は平均値が 1.78mg/L であり、七戸川が他の河川水より低く、砂土路川、姉沼川が高い値を示した。湖水の硝酸態窒素濃度は平均値が 0.83mg/L であり、河川水と比べて概して値が低かった。

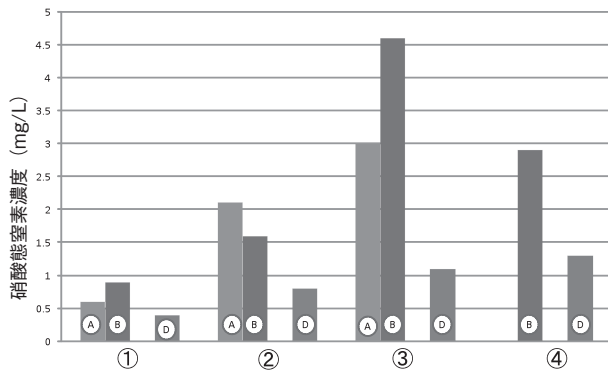


Fig.6 河川水の硝酸態窒素濃度
①七戸川 ②土場川 ③砂土路川 ④姉沼川
A H23.10 B H24.04 D H24.08

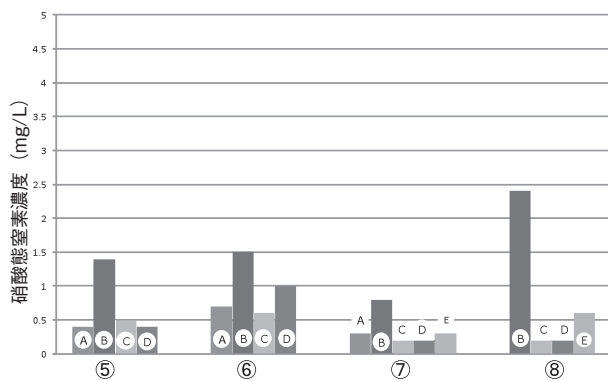


Fig.7 湖水の硝酸態窒素濃度
⑤小川原湖東北町側 ⑥小川原湖三沢市側
⑦小川原湖六ヶ所村側 ⑧放水路
A H23.10 B H24.04 C H24.07 D H24.08 E H24.10

3.2 河川水中硝酸態窒素の $\delta^{15}\text{N}$

Fig.8に河川水中の硝酸態窒素の $\delta^{15}\text{N}$ の測定結果を示す。平均値は4.31‰であり、土場川と比較して、砂土路川、姉沼川の値が高く、七戸川では値が採取時期で変動した。

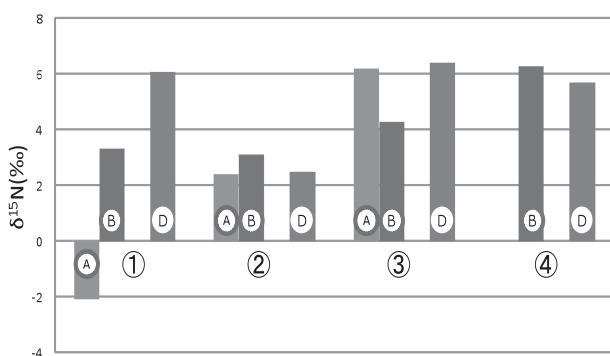


Fig.8 河川水の窒素安定同位体比
①七戸川 ②土場川 ③砂土路川 ④姉沼川
A H23.10 B H24.04 D H24.08

3.3 湖水中硝酸態窒素の $\delta^{15}\text{N}$

Fig.9に湖水中の硝酸態窒素の $\delta^{15}\text{N}$ の測定結果を示す。平均値は4.76‰であり、東北町側が三沢市側よりやや低く、放水路では値の変動が見られた。

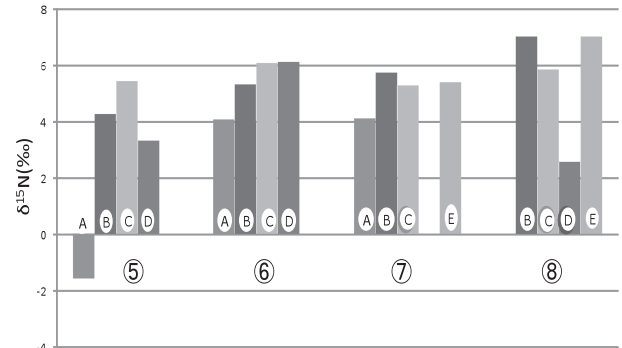


Fig.9 湖水の窒素安定同位体比
⑤小川原湖東北町側 ⑥小川原湖三沢市側
⑦小川原湖六ヶ所村側 ⑧放水路
A H23.10 B H24.04 C H24.07 D H24.08 E H24.10

3.4 考察

硝酸態窒素濃度で砂土路川と姉沼川の2河川が高い値を示しているが、どちらも宅地化が進んでおり、家庭雑排水の入り込みの可能性が考えられる。一方で土場川、七戸川は宅地化が進んでおらず流域の70%以上が山林であり、農地も比較的多く(約25%)存在しており⁵⁾、このことが河川水の硝酸態窒素濃度に反映している可能性がある。

湖水については河川水が集中している東北町側の硝酸態窒素濃度が低い値を示しているのは流入量の一番大きい七戸川の影響を多大に受けているためと考えられる。湖水の硝酸態窒素濃度の平均値が0.83mg/Lと河川水の平均値1.78mg/Lより低い値であるのは湖水中で植物プランクトンによる消費や富栄養化による脱窒によって硝酸態窒素が窒素となり、濃度が低下したことが考えられる。

窒素安定同位体比については、流入河川では、土場川の $\delta^{15}\text{N}$ は低く、生活排水、畜産排水などの $\delta^{15}\text{N}$ 値の大きな排水の流れ込みが少なく、一方、砂土路川、姉沼川では $\delta^{15}\text{N}$ 値が高いため、それらの影響が考えられる。

湖水の $\delta^{15}\text{N}$ については、三沢市側が東北町側よりも値がやや高く、流入河川の影響が考えられる。これに対し六ヶ所村側では、湖水の滞留時間が長いことから流入河川の影響は平均化されている。放水路の $\delta^{15}\text{N}$ 値は変動が見られた。得られた値を平均すると流入河川より湖水の $\delta^{15}\text{N}$ 値がやや高くなるのは湖における食物連鎖や脱窒という生物活動が関係していると思われる。

4. まとめ

小川原湖湖水及び流入河川の硝酸態窒素濃度及び窒素安定同位体比を測定し、以下の結果を得た。

- 1) テトラフェニルほう酸塩沈殿法を用いて、湖水及び流入河川に含まれる硝酸態窒素を沈殿分離、乾燥し、窒素含有乾燥化合物を得た。
- 2) 硝酸態窒素濃度は湖水よりも流入河川の方が大きく、湖水では硝酸態窒素が消費されていることを確認した。
- 3) 流入河川の中では砂土路川、姉沼川の硝酸態窒素濃度が高く、土場川、七戸川の濃度が低かった。
- 4) 硝酸態窒素濃度の高い砂土路川、姉沼川の $\delta^{15}\text{N}$ 値は硝酸態窒素濃度の低い土場川の $\delta^{15}\text{N}$ 値より高かった。
- 5) 湖水の硝酸態窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値は河川水より変動が少なく、値がやや高いことを確認した。その中で放水路の採水試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値は変動が見られた。

参考文献

- 1) 東奥日報 社説
<http://www.toonippo.co.jp/shasetsu/sha2010/sha20100626.html> (2010.6.26)
- 2) デイリー東北 2010.12.28
- 3) Yahoo ! ロコ <http://maps.loco.yahoo.co.jp/maps?lat=40.72787570&lon=141.25788205&z=13>
- 4) M.Sakata : Geochemical Journal, Vol. 35, pp. 271 - 275, 2001
- 5) 国土交通省東北地方整備局高瀬川河川事務所
<http://www.thr.mlit.go.jp/takase/mizu/2-1.html>

